

METHOD FOR MANUFACTURING LOW RESISTIVITY P-TYPE ZINC OXIDE THIN FILM

Patent number: JP2002105625

Publication date: 2002-04-10

Inventor: YOSHIDA AKIRA; KIN KISHUN; WAKAHARA AKIHIRO

Applicant: JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

Classification:

- international: C23C14/08; C23C14/34; H01L33/00

- european:

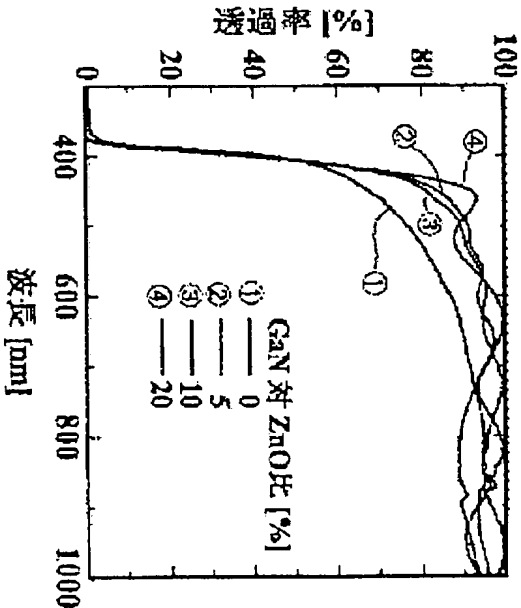
Application number: JP20000294159 20000927

Priority number(s):

Abstract of JP2002105625

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing p-type zinc oxide thin film of which a function as a semiconductor having light transmissivity and electric conductivity can be expected.

SOLUTION: In depositing the p-type zinc oxide thin film, a ZnO target and a GaN target as a dopant source are used to dope a ZnO thin film with Ga and N independently and simultaneously or with GaN. It is preferable to use a sputtering method as a thin film deposition method.



(51) Int.Cl.	C 23 C 14/08	14/34	H 01 L 33/00	// H 01 L 31/04
識別記号	F I	C 23 C 14/08	14/34	31/04
		C 4K 029	A 5F 041	A 5F 051
				E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(71) 出願人 396020800 科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(72) 発明者 吉田 明
愛知県名古屋市中天白区島田2-301島田橋
住宅2棟403号
(72) 発明者 金 照海
愛知県豊橋市北山町東浦2-1高師住宅4
-401
(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之

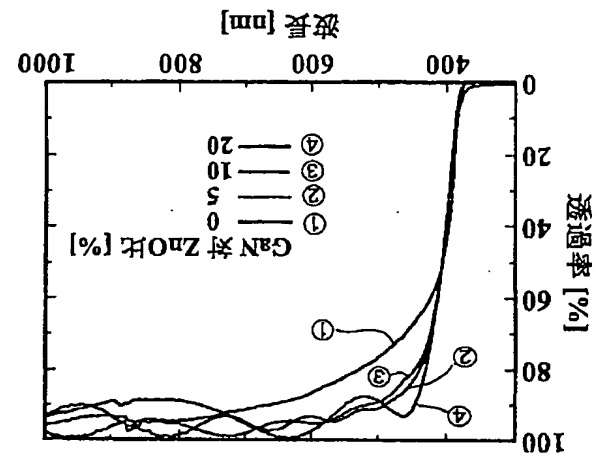
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低抵抗p型酸化亜鉛薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗p型酸化亜鉛薄膜を得る。

【構成】 p型酸化亜鉛薄膜を形成する際に、ZnOターゲットと不純物ドーピング物質としてGa₂Nターゲットを用いることによりZnO薄膜にGaとNを別々に同時にドーピングするか、またはGa₂Nをドーピングする。薄膜を形成する方法はスパッタリング法が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型酸化亜鉛薄膜を形成する際に、ターゲットと不純物p型ターゲットとしてGaNターゲットを用いることによりZnO薄膜にGaとNを別々に同時にドーピングするか、またはGaNをドーピングすることと不純物p型酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項2】 薄膜を形成する方法がスパッタリング法であることを特徴とする請求項1記載の低抵抗p型酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光透過性と導電性をもつ半導体として期待が大きいp型酸化亜鉛（以下、適宜「ZnO」と記載する。）薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化亜鉛は、半導性、光導電性あるいは圧電性を有し、かつ可視光領域で本質的に透明な物質である。この酸化亜鉛薄膜は、通常、スパッタリング法や化学気相堆積（CVD）法によって得られ、n型不純物ドーピングによる低抵抗化の方法が工夫されている（例えば、特開平7-106615号公報、特開平7-288049号公報、特開平8-50815号公報）。しかし、低抵抗で、かつp型のZnO単結晶薄膜の育成は、自己評価効果やp型ドーパントの小さな溶解度のために不可能であった。

【0003】ところが、最近、レーザーアブレーション法において、ZnO薄膜中へアークセアターとドーパントを同時にドーピングする同時ドーピング法によりp型導電性が報告された（Tetsuya Yamamoto and Hiroshi Yoshida et al. Appl. Phys. Vol. 38 L166-L169 (1999), M. Joseph, H. Tadata and T. Kawai, J. Appl. Phys. Vol. 38 L1205-L1207 (1999)）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ZnOは、室温での紫外光レーザ発振の報告（川崎雅史、大友 明：固体物理、33巻、59頁、1998年）等により、発光材料として注目を集めている。しかし、ZnOはp型導電性のものできないという問題があった。従来、高周波を使ったスパッタリング法を用い、Ga源とN源を別々の原料源からドーピングする個別ドーピングではn型ZnO薄膜はできてもp型ZnO薄膜はできなかった。

【0005】この解決策として、レーザーアブレーション法を用いてGa₂O₃とN₂Oを個別にドーピングしてp型ZnO膜を作成する方法が、上記のとおり、最近開発されたが、元来、アブレーション法は、大量積化が難しく、コスト高となり、大量生産に向いていない。また、得られたZnO薄膜は高抵抗であるという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決する手段として、本発明者らは、新たな方法を見いだした。すなわち、本発明は、ZnOターゲットを用いてp型ZnO薄膜を形成する際に、不純物p型ターゲットとしてGaNターゲットを同時にドーピングするか、またはGaNをドーピングすることを特徴とする低抵抗p型ZnO薄膜の製造方法である。

【0007】本発明の製造方法で作製したZnO薄膜は、GaがNと結合したGaNをターゲットとして用いることによって、GaがNと結合した形でZnO薄膜中に取り込まれ、低抵抗のp型ZnO薄膜が得られる。このZnO薄膜には、IIIB族に属する元素とVB族に属する元素が結合した化合物をドーピングしてもよい。IIIB族の元素としては、B、Al、Ga、In等が挙げられ、VB族の元素としては、N、P、As、Sb等が挙げられる。

【0008】ZnO薄膜を形成する方法としては、スパッタリング法が好ましいが、分子線エビタキシー（MBE）法、イオンアブレーション法、レーザーアブレーション法、化学気相成長法など、任意の公知の薄膜形成法を用いることができる。基板としては、Si、SiC、サファイア、GaN、NdGaO₃、LiGaO₂、LiAlO₂、LSAT等の結晶基板およびガラス等のアモルファス基板を用いることができる。

【0010】また、GaNターゲットをZnOターゲットと別に配置して用いる。この場合、GaNターゲットは、例えば、下記のように用いる。a) ZnOターゲット上に小片状のGaNターゲットを配置する。b) ZnOターゲットとGaNターゲットを並べて配置する。GaNターゲットとしては、GaN粉末、GaN薄膜、またGaN焼結体等、GaN化合物すべてが適用可能であり、GaNの作製方法は、特に限定されない。

【0011】ドーピングするGaNの添加量は、ZnOターゲットとの面積比により変化させることができる。GaNとZnOを同時に蒸発またはスパッタリングするか、ZnOターゲットとGaNターゲットを交互に用いて蒸発またはスパッタリングしてもよい。

【0012】GaとNを独立に用いた場合、GaとOの結合エネルギーは6 kcal/mol、ZnとOの結合エネルギーは6 kcal/mol、GaとNの結合エネルギーは26 kcal/mol、ZnとNの結合エネルギーは不明であるが、窒素中でのZnOターゲットのスパッタリングによっても得られた薄膜は、ZnOであることから、その結

r、基板溫度200℃、電極間距離50mm、成膜時間

調整した。酸素分圧比は、 $O_2/(O_2+N_2)=60\%$ とした。

【0017】実施例2
小片状のGaNターゲツトを40個重ねてGaNターゲ

ツの面積を $Z_{n \times \text{ターゲット}}$ の面積に対して、10%とした以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0018】比較例1

件でスバツタリシタ。【0019】比較例2

小片状のGaNターゲットを20個重ねてGaNターゲットの面積を70ターゲットの面積に對して5%と

した以外は、実施例1と同じ条件でスパッタリングした。

【0020】図1は、実施例1、2、比較例1、2によって作製したZnO薄膜の紫外可視分光光度計による透過率を示す透過スペクトルである。GaNを添加したZnO薄膜は高い紫外可視透過率を保っていることが分かる。また、GaNを添加しても、吸収端特性に

変化は少ない。

る。

【0022】図3は、実施例1、2および比較例1、2のgNターゼットとZnOターゼットの面積比とZnO薄膜の結晶性の関係を示す。左側縦軸は、規格化X線回折強度を示し、右側縦軸は、(0002)回折半値幅

を示す。図3から、GaN添加量が過度に多くなるとZnO薄膜の結晶性が低下することが分かる。図4は、実施例2のZnO薄膜のバンドギャップを示す。ZnOは直接遷移型半導体であり、バンドギャップは3.35eVである。GaNを添加することで、バンドギャップが

3. 35 e V から 3. 25 e V の長波長側にシフトしていることが分かる。表 1 は、実施例 1、2 および比較例 1、2 によって作製した ZrO₂ 薄膜の電気的特性を示す。Ga₂N 無添加の場合には抵抗が高く測定できなかった。

【0023】
【表1】

合エネルギ一は非常に小さいと考えられる。

【0013】したがって、本発明のGaN層は、

N-Ga-N結合を作りやすく容易にZnO結晶中にNを取り込むことができる。前記のとおりGaとNの結合

エネルギーは非常に高いので、スパッタリング法のパター
を変えることにより、GaとNを別々に同時ドーピング

する方法とGANをF-Pingする方法を制御すること
ができる。これにより高濃度のF-Pingが

可能となる。さらに、高濃度に取り込まれたアクセプタによりホールバンドが形成され、これによりP型化が著

現できる。P型実現に必要なアクセサリティは、約10

2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841.

【0014】本発明の方法による200μm厚膜の作製は、芯面や生産性を考えた場合、スパッタリング法は大量

に生産できることから、スパッタリソグ法が好ましい。スパッタリソグ法を用いる場合、スパッタリソグ雰囲気

に酸素を添加する。一般に、ZnO薄膜中では、ZnとOの組成が化学量論的組成の1:1からずれることがあ

り、高温での薄膜作製では、酸素欠損が生じやすい。この酸素欠損は、ボナーとして働くために、低抵抗p型Z

n O実現のためにはできる限り酸素欠損の濃度を下げる必要がある。スパッタリング雰囲気に酸素を添加する。

とにより酸素欠損の発生を抑制できる。スバッタリソング

ける酸欠欠損の発生をキャンセルできるだけの量を入れ

の必要がある。したがうて、酸素添加量は、導膜の堆積温度に応じて制御するのが望ましい。

【0015】本発明の方法で得られる低抵抗型ZnO薄膜を、既に実現されている低抵抗のn型ZnOと組み

合わせることに、紫外光領域での光エレクトロニクス材料として、発光ダイオード、レーザーへの応用は広が

る。さらには、光電変換デバイス(太陽電池)、可視光感で透明な薄膜トランジスタ(TFT)へとその応用が

1916]

【例 10】美施例 1

用い、径40mm、厚さ1mmのZnO焼結ターゲット

上に高純度GaN粉末をコーティングした径2mm、厚み0.1~0.5mmの薄片状のGaNターゲツト8

0 固を重ねて置いた。O₂ と N₂ の混合気体中にて、基板としてコーニンダ7059ガラスを用いた。RF電力

150W、周波数13.56MHz、压力40mTorr

| 伝導型 | GaN/ZnO 9-γ-ト | 面積比 (%) | 抵抗率
$\Omega \text{ cm}$ | キャリア濃度
cm^{-3} | 移動度
cm^2/Vs | 伝導型 | |
|-------|---------------|---------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | | | | | | 比較例 1 | 比較例 2 |
| | | | 20 | 100.2 | 6×10^{15} | 11.2 | 1.2 |
| 実施例 1 | | | | | | p | p |
| 実施例 2 | 10 | | 37.6 | | 9×10^{15} | 18.5 | |
| 比較例 1 | 5 | | 93.1 | | 4×10^{15} | 32.2 | n |
| 比較例 2 | 0 | | | | | | — |

は、実施例1と同じ条件でスパッタリソグした。

【0027】実施例4

酸素分圧比を、 $\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2) = 70\%$ とした以外

は、実施例1と同じ条件でスパッタリソグした。

【0028】比較例3

酸素を無添加とした以外は、実施例1と同じ条件でスバ

ッタリソグした。

【0029】表2に、ZnO薄膜作製中の酸素分圧比と

電気的特性の関係を示す。p型実現のためには、スバ

タガス中の酸素添加量が或る程度以上必要であることを

示している。したがって、低抵抗p型ZnO薄膜の実現

には、基板温度などのスバッタリソグ条件に応じてGa

N添加量と、スバッタガス中の酸素添加量の制御が条件

として必要であることが分かる。

【0030】

【表2】

【0024】表1より、GaNをGaNターゲットとZnOターゲットの面積比で5%の添加量のときは、n型伝導性を示したが、10%以上の添加量で添加することによりp型ZnO薄膜が実現できたことが分かる。実施例1の場合、得られたZnO薄膜のX線光電子スペクトル(XPS)によってGa濃度は約5%であることが分かった。

【0025】表1に示すGaN添加量10%の実施例

2の場合に得られたZnO薄膜のVan der Pa

uwによる電気特性の測定において、移動度18.5c

m²/V・sec、キャリア密度9.0×10¹⁵c

m⁻³、抵抗率37.6Ωcmのp型ZnO薄膜ができた

ことが分かった。このことから、同時ローベソグ法を用

いたRFスバッタリソグ法によってp型ZnO薄膜の作

成が可能であることが示された。

【0026】実施例3

酸素分圧比を、 $\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2) = 50\%$ とした以外

【0031】

【発明の効果】本発明の方法により、高濃度までp型P

ーバントを安定にローグすることが可能となり、その結

果、p型ZnO薄膜の製造が容易となるため、ZnO基

板のPN接合太陽電池や、液晶にも応用が可能となり、

可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料

として高効率化や高性能化に貢献することができ

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1、2、比較例1、2のZnO

薄膜の紫外可視分光高度計による透過スペクトルを示

すグラフである。

【図2】図2は、実施例1のZnO薄膜のX線回折結果

を示すグラフである。

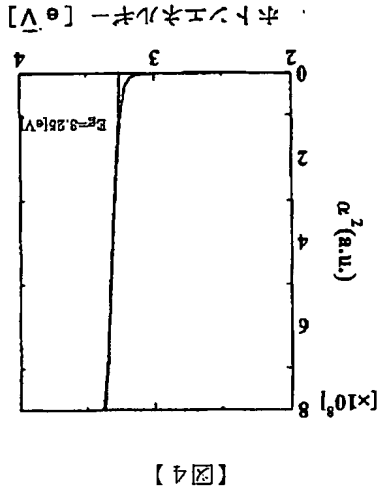
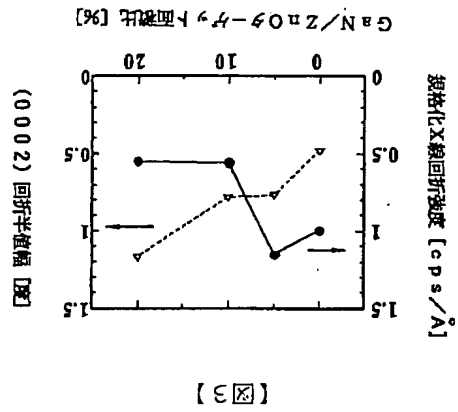
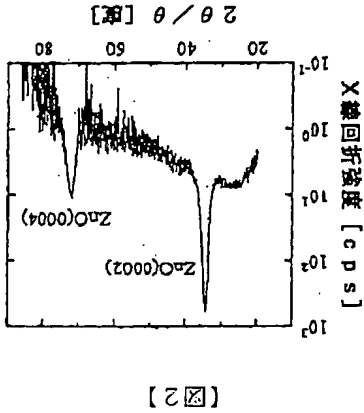
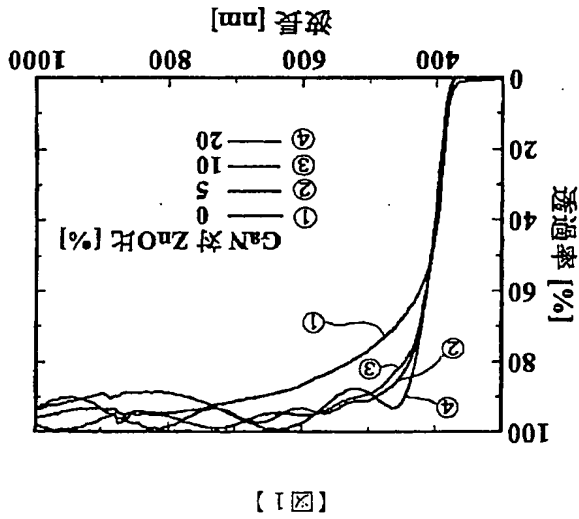
【図3】図3は、実施例1、2、比較例1、2のGaN

ターゲットとZnOターゲットの面積比とZnO薄膜の

結晶性の関係を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例2のZnO薄膜のバンドギャッ

プを示すグラフである。



フロンページの続き

(72)発明者 若原 昭浩

愛知県豊橋市北山町東浦2-1 高師住宅7

-302

5F041 AA21 CA41 CA54 CA55 CA57
DC09 DC15 DC35

5F051 AA09 CA02 CB15 CB18 GA04